



(19)

(11) Publication number: **04132**

Generated Document

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: **02256278/**(51) Intl. Cl.: **C08F 2/44 G03G 9/083 G03G 9/00**(22) Application date: **26.09.90**

(30) Priority:	(71) Applicant: <b>TOPPAN PRINTING CO LTD</b>
(43) Date of application publication: <b>07.05.92</b>	(72) Inventor: <b>MATSUMOTO KENJI</b> <b>UGAJIN YOSHIKO</b>
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

**(54) PRODUCTION OF  
SUPERFINE-GRAIN  
COMPOSITE MICROSPHERE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the title microsphere having narrow distribution of grain size and uniform globular shape and useful for medicine, etc., by dispersing superfine grains into a polymerizable monomer, emulsifying the dispersion in an aqueous solution of a mixed surfactant of nonionic and anionic surfactants and polymerizing the monomer.

**CONSTITUTION:** Superfine grains of metal, chemical, etc., preferably of 5–30wt.%, having  $\square 0.1 \mu\text{m}$  grain size are uniformly dispersed in one kind or a number of polymerizable monomers such as styrene, preferably of 95–70wt.% and then dispersed and emulsified in an aqueous solution of a mixed surfactant of nonionic surfactant and anionic surfactants and the monomer are polymerized using a polymerization initiator such as potassium persulfate to provide the aimed microsphere having 1.0–20  $\mu\text{m}$  grain size. Furthermore the

Furthermore, the solubility of at least one kind of the abovementioned polymerizable monomer to water is preferably  $\geq 1$  wt.%.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-132702

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 2/44  
G 03 G 9/083  
9/087

識別記号

MCP

庁内整理番号

8215-4J

⑬ 公開 平成4年(1992)5月7日

7144-2H G 03 G 9/08 3 0 2  
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑭ 発明の名称 超微粒子複合ミクロスフェアの製造法

⑮ 特 願 平2-256278 /

⑯ 出 願 平2(1990)9月26日

⑰ 発 明 者 松 本 研 二 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
⑱ 発 明 者 宇 賀 神 美 子 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内  
⑲ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子複合ミクロスフェアの製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を、一種もしくは多種の重合性モノマーに均一に分散後、ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤の混合活性剤水溶液に分散乳化し、重合開始剤を用いて重合することを特徴とする粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の超微粒子複合ミクロスフェアの製造法。

(2) 前記重合性モノマーの少なくとも一種が、水に対する溶解度が1重量%以下であることを特徴とする請求項(1)記載の超微粒子複合ミクロスフェアの製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、超微粒子を含有する複合ミクロスフェアに関し、特に粒子系が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の比較的大きい超微粒子複合ミクロスフェ

アの製造法に関する。

[従来技術およびその問題点]

球状で均一な大きさをもつ複合微粒子は、機能性塗料・医薬品・化粧品など工業・医療を中心として様々な分野に応用されている。このような複合微粒子をモノマーから合成する手段として懸濁重合法・乳化重合法・分散重合法が考えられる。

乳化重合法は、水溶性重合開始剤が用いられ、水相で発生したラジカルが乳化剤で形成されたミセル内に進入しミセル内の可溶性モノマーを重合させ粒子を形成する。この方法では、 $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ の微粒子を得るのに適しているが、 $1.0\mu\text{m}$ 以上の粒子には適さない。

$0.1\sim 10\mu\text{m}$ の単分散粒子を調製する方法として近年分散重合法が検討されている(例えば、C.K.Ober, et.al., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 23, 103 (1986)、K.Lok, et.al., Macromolecules, 20, 268 (1987))。分散重合法は、重合開始剤・モノマー・分散安定剤が可溶でポリマーが不溶の溶媒中で重合を進行させる方法である。しかし、

この方法では、モノマーが重合し溶媒に不溶なポリマーとなって析出する重合反応機構のため、超微粒子を含有する複合ミクロスフェアが生成できない。

懸濁重合は、モノマーに可溶な重合開始剤を用い、分散安定剤等を用いて水相に分散させたモノマー滴内で重合する方法である。この方法は、粒子内に磁性微粒子等の超微粒子を均一に分散させることができるが、生成する粒子径が $100 \sim 1000 \mu m$ と大きくその粒度分布も広い。最近、懸濁重合で $10 \mu m$ 内外の球状粒子を製造する試み、特に乾式電子写真用トナーとしての用途を目指し、カーボンブラック等を含有する複合ミクロスフェアの開発が行われ、多数の特許が出版されている。例えば、特公昭57-37354号公報に開示している。しかし、いずれの方法を用いても $40 \sim 100 \mu m$ の粒径分布の広い粒子しか得られず、かつ、 $10 \mu m$ 前後の超微粒子を含有する複合ミクロスフェアは得られない。

また、微粒子をポリマーで複合化する方法とし

後、ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤の混合活性剤水溶液に分散乳化し、重合開始剤を用いて重合することを特徴とする粒径 $1.0 \mu m$ 以上 $20 \mu m$ 以下の超微粒子複合ミクロスフェアが得られることを見いだした。特に前記重合性モノマーの少なくとも一部が、水に対する溶解度が1重量%以下であると、生成する超微粒子複合ミクロスフェアの粒度分布が狭く、かつ粒子が均一な球状となることを見い出した。

#### [発明の詳述]

実施例をもとにさらに詳細に本発明を説明する。

複合化する超微粒子は、金属、金属酸化物、有機顔料、無機顔料、薬剤、これらの混合物等を用いる用途によって選択される。この超微粒子の形状は、微粒子の比重によっても異なるが $0.1 \mu m$ 以下が好ましく、金属等の比重が大きい超微粒子は、分散性を考慮すれば、更に小さい粒子径が好ましい。

重合性モノマーは、スチレンおよびこの誘導体、アクリル酸およびこの誘導体、メタクリル酸及び

て、山口等、高分子論文集、32、126、1975、同37、483、1980に記載されているにビニル系重合性モノマーを無機粒子存在下で重合することによりカプセル化無機粒子を得ている。しかし、この方法では、無機粒子が凝集した不定形物が生成し、球状の複合ミクロスフェアは得られない。

更に、宮本、表面科学、8、5、49、1987に記載されているように、磁性粒子の表面をビニル基を有するシラン系カップリング剤で表面処理後、ビニル基を有するモノマーと重合し、高分子被覆磁性粒子を得たとの報告がある。しかし、この方法でも、ポリマー粒子と磁性粒子が凝集した生成物が大部分である。また、球状の高分子被覆微粒子を得るには、球状の微粒子が必要である欠点を有している。

#### [課題を解決するための手段]

本発明は上述の現状に鑑みてなされたものであり、具体的には、粒径 $0.1 \mu m$ 以下の超微粒子を、一種もしくは多種の重合性モノマーに均一に分散

この誘導体等のビニル基を有するモノマーが単独あるいは混合して用いられる。

前記超微粒子と前記重合性モノマーを均一に分散混合する。混合割合は、超微粒子が5~30重量%、重合性モノマーが95~70重量%の範囲が、実用的である。分散混合には、ボールミル・サンドミル・ホモジナイザー等の機械的な攪拌、超音波による分散が有効である。また、重合性モノマーへの分散性を向上させるため、シランカップリング剤、界面活性剤等により超微粒子を表面改質処理することも適宜有効である。

上述の様に構成した超微粒子を分散した重合性モノマーを、ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤の混合活性剤水溶液にホモジナイザー・スターラー等により分散乳化する。ノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤の種類は、用いる重合性モノマーの種類により適宜選定されるが、この重合性モノマーに対して一般的な乳化重合で用いられている最適なノニオン系界面活性剤と最適なアニオン系界面活性剤を用いるのが好ま

しい。具体的には、重合性モノマーがスチレンである場合には、脂肪酸セッケン、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーが、例示である。

また、混合活性剤水溶液に含まれるノニオン系界面活性剤とアニオン系界面活性剤の濃度は、所望する超微粒子複合ミクロスフェアの粒子径により決定されるが、ノニオン系界面活性剤は5～10重量%、アニオン系界面活性剤は1～5重量%の範囲が好ましい。また、混合活性剤溶液に有機塩を添加すると生成する超微粒子複合ミクロスフェアの粒子形状が均一になり粒度分布も狭くなる。

本発明で、重合性モノマーと混合活性剤水溶液の適当な混合重量比率は、1:2～1:100の範囲であり、所望する超微粒子複合ミクロスフェアの粒子径により決定されるべきものである。重合性モノマーの比率を少なくすると、生成する超微粒子複合ミクロスフェアの粒子径も小さくなる。

んだ微小液滴が極めて多く生成し、一般的な乳化重合でのミセルと類似の重合場を形成し、この液滴が重合初期に凝集合一することにより、1.0  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 程度の超微粒子複合ミクロスフェアが得られると考えられる。

#### [実施例]

以下に本発明を実施例により具体的に説明する。  
実施例1

表面をオレイン酸ナトリウムで前処理した粒径0.03  $\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 超微粒子5重量部と、スチレン15重量部とジビニルベンゼン5重量部からなる重合性モノマーとを、ホモジナイザーを用い均一に分散し、超微粒子分散重合性モノマー溶液を得た。ドデシルスルホン酸ナトリウム3重量%とポリオキシニルフェニルエーテル10重量%の混合活性剤水溶液160部に上述の様に構成した超微粒子分散重合性モノマー溶液10重量部を加え、超音波ホモジナイザーで分散乳化し、過硫酸カリウム5 mモルを添加し70℃で重合した。

生成物は、第1図の走査型電子顕微鏡写真に示

この様に構成した分散乳化液に過硫酸カリウム等の一般に知られている重合開始剤を添加し重合することにより、超微粒子複合ミクロスフェアが得られる。ここで、重合開始剤がアゾビスイソブチルニトリル等の様な油溶性の重合開始剤の場合は、予め重合性モノマーに溶解させておく必要がある。

ところで、前記重合性モノマーの少なくとも一種が、スチレンやアクリル酸ブチルのような、水に対する溶解度が1重量%以下であると、生成する超微粒子複合ミクロスフェアの粒度分布が狭く、かつ粒子が均一な球状となることを見出した。更に、上述の重合終了後、重合性モノマーを滴下すると超微粒子複合ミクロスフェアの表面をポリマーで均一に被覆することができる。

以上の様に構成した超微粒子複合ミクロスフェアの製造法で1.0  $\mu\text{m}$ 以上20  $\mu\text{m}$ 以下の超微粒子複合ミクロスフェアが生成する機構は不明である。しかし、0.1  $\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を重合性モノマーに分散し混合界面活性剤水溶液に分散乳化することにより、超微粒子と重合性モノマーを含

す如く、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 超微粒子が80重量%以上含有した平均粒径6.2  $\mu\text{m}$ の超微粒子複合ミクロスフェアを得た。

#### 実施例2

粒径0.01  $\mu\text{m}$ 以下のフタロシアニンブルー超微粒子10重量部をメタクリル酸メチル15重量部とヘキサメチレンメタクリレート0.5重量部からなる重合性モノマーにホモジナイザーを用い均一に分散し、重合開始剤として、1 mモルのアゾビスイソブチルニトリルを加え、超微粒子分散重合性モノマー溶液を得た。ドデシルスルホン酸ナトリウム1重量%とソルビタンモノラウリレート15重量%の混合活性剤水溶液160重量部に上述の様に構成した超微粒子分散重合性モノマー溶液18重量部を加え、超音波ホモジナイザーで分散乳化し、70℃で重合した。更に重合後、メタクリル酸メチル1重量部とジエチルアミノメタクリレート0.1重量部を滴下した。生成物は、表面がポリマーで均一に被覆されたフタロシアニンブルーを含有する平均粒径2.1  $\mu\text{m}$ の超微粒子複合

ミクロスフェアを得た。

〔発明の効果〕

本発明は、上述の如くであり、機能性塗料・医薬品・化粧品など工業・医薬を中心として様々な分野に応用できる超微粒子を含有する複合ミクロスフェアに関し、粒子径が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の比較的大きい超微粒子複合ミクロスフェアが、ることができ工業的価値が大なるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造法により得られた超微粒子複合ミクロスフェアの一例を示す電子顕微鏡写真である。



第1図

特 許 出 願 人  
凸版印刷株式会社  
代表者 鈴木和夫

手 続 補 正 書 (方式)

平成3年2月8日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第256278号

2. 発明の名称

超微粒子複合ミクロスフェアの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都台東区台東一丁目5番1号

名称 (319) 凸版印刷株式会社

代表者 鈴木和夫

4. 補正命令の日付

平成3年1月22日(発送日)

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

6. 補正の内容

明細書の図面の簡単な説明の欄を、下記のよう  
に補正する。

「4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の製造法により得られた超微粒子複合ミクロスフェアの粒子構造の一例を示す電子顕微鏡写真である。」

万 式 (茶)

特許庁  
2 2 12